УДК 665.61.033.28

# ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА СТРУКТУРНО-РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТЕЙ

Ю.В. Лоскутова, Н.В. Юдина

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск
E-mail: reoloil@ipc.tsc.ru

*Исследовано влияние знакопеременного магнитного поля на структурно-реологические свойства нефтей с различным содержанием смол. Получены спектры оптического поглощения нефтей и фракций асфальтенов до и после магнитной обработки. С помощью метода лазерной фотокорреляционной спектроскопии показано, что магнитная обработка существенно влияет на размеры ассоциатов дисперсной фазы нефтяных систем.*

Согласно современным представлениям нефть и нефтяные остатки состоят из низко- и высокомолекулярных углеводородных и неуглеводородных компонентов. По коллоидно-химическим свойствам они являются нефтяными дисперсными системами (НДС) со сложной внутренней организацией, способной изменяться под воздействием внешних факторов [1, 2]. Физико-химические и структурно-реологические свойства НДС определяются структурой, размерами и составом сложных структурных единиц, образующихся в результате ассоциации асфальтено-смолистых компонентов (АСК). Несмотря на многообразие взглядов на природу АСК, можно констатировать, что существует непосредственная связь между условиями формирования и разрушения надмолекулярных структур (ассоциатов) в НДС и поведением АСК в различных технологических процессах. Комплексные исследования поведения нефтяных систем, проводимые при различных внешних воздействиях, показали, что существование сорбционно-сольватного слоя асфальтеносодержащих компонентов в значительной мере определяется характером воздействий на нефтяные системы.

К настоящему времени природа процессов структурообразования и их связь с реологическими свойствами НДС еще полностью не выяснены, и этим объясняется отсутствие достаточной четкости в вопросах регулирования реологических свойств высоковязких и высокозастывающих нефтей в условиях добычи, транспорта и хранения [3].

Малоэнергетические технологии (акустические, вибрационные, магнитные и др.), с помощью которых можно без заметных внешних энергетических затрат или с использованием внутренних резервов вещества перестраивать его структуру, являются наиболее перспективными в виду их экономичности, эффективности и доступности. Эти методы находят все более широкое применение в нефтяной промышленности при добыче, транспорте и хранении высоковязких и высокозасты-

вающих нефтей. Их использование позволяет за короткий промежуток времени достичь значительного уровня разрушения структуры нефтяных ассоциатов, образованных смолисто-асфальтеновыми компонентами и кристаллическими парафиновыми углеводородами, и поддерживать этот уровень в течение времени, необходимого для осуществления массообменных процессов [4, 5].

Во многих областях хозяйственной деятельности человека (в том числе и при нефтедобыче) накоплен большой положительный опыт применения знакопеременного магнитного поля (МП), создаваемого специальными устройствами – магнитоактиваторами. Однако промышленные испытания на ряде месторождений, выявили как положительные эффекты, так и негативные последствия использования магнитоактиваторов для борьбы с соле- и асфальтосмолопарафиновыми отложениями. Научное объяснение результатов, полученных на практике, ограничено недостаточной теоретической проработкой проблемы действия сил МП из-за сложности структурных и энергетических превращений, протекающих в веществах различного строения на микро- и макроуровне [6, 7]. Поэтому всестороннее изучение поведения нефтей различного состава в МП позволяет углубить и расширить наше понимание вопросов, рассматривающих влияние физических полей на различные структурированные системы, в том числе и на исследуемые нами нефтяные коллоидно-дисперсные системы.

Целью настоящей работы являлось изучение особенностей поведения и структурных превращений нефтей с различным содержанием смолистых компонентов после обработки знакопеременным магнитным полем.

**Объекты и методы исследования.**

В качестве объектов исследования выбраны высоковязкая нефть Таймурзинского и парафинистая нефть Северо-Покурского месторождений. По данным группового состава нефти являются высокосмолистыми и содержат АСК – 33,8 и 27,8 мас. % (табл. 1).

***Таблица 1.*** *Групповой и элементный состав исследуемых образцов нефтей*

| Объект исследования | Выход АСК, мас. % | Содержание, мас. % | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | C | H | N | S | O |
| Нефть Таймурзинского месторождения, скв. 792 (гл. 1133...1145 м) | | | | | | |
| Нефть | – | 82,76 | 11,62 | 0,26 | 4,38 | 0,98 |
| АСК: | | | | | | |
| асфальтены | 5,80 | 81,52 | 8,18 | 1,96 | 6,15 | 2,19 |
| неполярные смолы | 8,64 | 79,65 | 9,97 | 0,70 | 4,01 | 5,67 |
| полярные смолы | 19,36 | 76,78 | 9,98 | 0,55 | 4,56 | 8,13 |
| Нефть Северо-Покурского месторождения, скв. 319 (гл. 2163...2175 м) | | | | | | |
| Нефть | – | 85,05 | 12,22 | 0,15 | 1,21 | 1,37 |
| АСК: | | | | | | |
| асфальтены | 5,25 | 86,10 | 7,57 | 0,66 | 2,53 | 3,14 |
| неполярные смолы | 13,97 | 79,72 | 10,23 | 0,62 | 3,45 | 5,98 |
| полярные смолы | 8,54 | 74,13 | 10,88 | 0,20 | 1,65 | 13,14 |

Магнитная обработка (МО) проводилась при помощи магнитоактиватора МАЖ производства Сибирского химического комбината (ЗАТО Северск), который по техническим характеристикам аналогичен магнитоактиваторам, применяемым при добыче нефти [8]. В нем используется система из семи кольцевых магнитов, позволяющих получить в зазоре между ней и корпусом несколько зон с чередующимися направлениями радиального МП. Несмотря на небольшие габаритные размеры (длина – 160 мм, диаметр – 40 мм), применение композиционных магнитотвердых материалов на основе сплавов редкоземельных металлов неодим – железо – бор обеспечивает амплитуду магнитной индукции на внутренних полюсных концентраторах до 0,8 Тл, а на наружных – до 0,6 Тл (рис. 1).

В ходе лабораторного эксперимента исследуемые нефти по тефлоновой трубке диаметром 4,5 мм пропускались через магнитоактиватор при температуре 20 °C с объемной скоростью 3 см$^3$/мин (время нахождения нефти в рабочей зоне магнитоактиватора составляло около 4 с). Реологические характеристики нефти до и после МО определялись на ротационном вискозиметре «Реотест 2.1». При скоростях сдвига $\dot{\gamma}$ от 3 до 80 с$^{-1}$ были рассчитаны значения предельного напряжения сдвига $\tau_c$, динамической вязкости $\eta$ и энергии активации вязкого течения $E_a$, характеризующей прочность связей в ассоциатах в каждом структурном состоянии. Значения $E_a$ рассчитывали по кривым зависимости вязкости от температуры (диапазон 20...60 °C) в аррениусовских координатах lg $\eta - 1/T$.

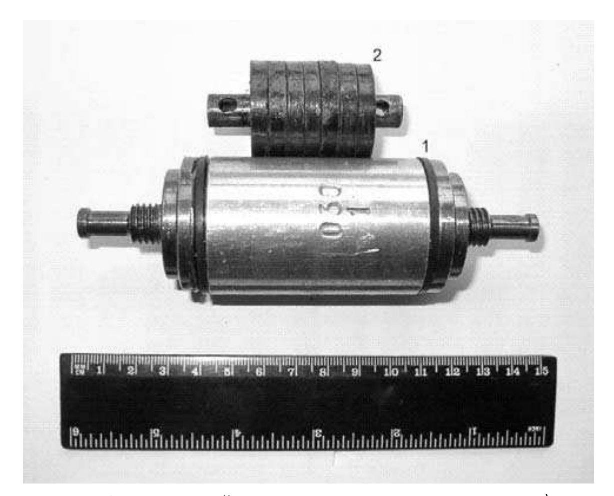



***Рис. 1.*** *Схема устройства магнитоактиватора МАЖ: 1) корпус, 2) магнитная система*

Спектры оптического поглощения нефтей и фракций асфальтенов до и после МО снимались на спектрофотометре «Uvikon 943» в области длин волн 200...800 нм.

С помощью метода лазерной фотокорреляционной спектроскопии определялись средние радиусы $R$ ассоциатов, образующихся при разбавлении нефтей н-гексаном. Измерения проводились на приборе, состоящем из оптико-механического

блока, системы термостабилизации и измерения температуры, системы счета фотонов ФЭУ-136. При работе лазерного фотонного корреляционного спектрометра луч He-Ne лазера (ЛГ-38, длина волны $\lambda$=0,6328 мкм, мощность излучения ~50 мВт, вертикальная поляризация) фокусировался линзой в центр цилиндрической кюветы с образцом. Геометрическая ось кюветы совпадает с осью поворотного устройства и перпендикулярна плоскости рассеяния. Изображение рассеивающего объема на фотокатоде формируется с помощью диафрагм и линзы, установленной на двойном фокусном расстоянии от центра рассеивающего объема и фотокатода. Измерение средних радиусов $R$ нефтяных ассоциатов, формирующихся в гексановых растворах нефти (объем пробы – 1 см$^3$), проводилось при 20 °С для соотношений нефть : гексан – 1 : 100, 1 : 200 и 1 : 400 (рис. 4). В ходе эксперимента использовались реактивы с маркой ЧДА. Продолжительность одной серии измерений после разбавления нефти составляла от 10 до 600 с, погрешность измерений – до 6 %.

#### Экспериментальная часть

Исследуемые нефти Таймурзинского и Северо-Покурского месторождений достаточно близки между собой по содержанию парафиновых углеводородов (2,4 и 3,2 мас. %) и асфальтенов (5,8 и 5,3 мас. %), но существенно отличаются соотношением неполярных и полярных (нейтральных и кислых) смол (0,47 и 1,64 соответственно), табл. 1. Содержание гетероэлементов в асфальтенах и смолах нефтей также имеет существенные различия. В таймурзинской нефти, характеризующейся повышенным содержанием полярных смол, максимум азота концентрируется в асфальтенах, но полярные и неполярные смолы близки между собой по содержанию атомов серы и кислорода. В северо-покурской нефти с повышенным содержанием неполярных смол в асфальтенах и неполярных смолах концентрация азота и серы максимальна, а в полярных смолах отмечено высокое содержание кислорода (более 13 мас. %).

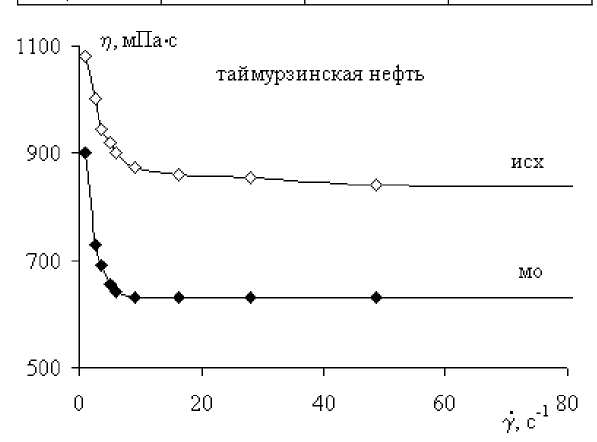
Реологические зависимости динамической вязкости $\eta$ исследуемых нефтей от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ приведены на рис. 2.

До и после МО при скоростях сдвига до 50 с$^{-1}$ нефти обладают свойствами неньютоновских жидкостей, при этом МП оказывает на них различное влияние. Для таймурзинской нефти наблюдается снижение вязкости $\eta$ на 28 %, статического напряжения сдвига $\tau_c$ на 13 %, энергии активации вязкого течения $E_a$ на 56 % (табл. 2).

После МО северо-покурской нефти, напротив, происходит увеличение $\eta$ на 17 %, $\tau_c$ на 11 % и $E_a$ на 13 %. Через 24 ч в процессе релаксации реологические свойства нефтей восстанавливаются до значений, близких к исходным.

***Таблица 2.*** *Реологические параметры нефтей до и после магнитной обработки*

| Нефть | $\eta$, мПа·с | $\tau_c$, Па | $E_a$, кДж/моль |
|---|---|---|---|
| Таймурзинская нефть | | | |
| До МО | 778,1 | 303,2 | 12,8 |
| После МО: 0 ч | 605,0 | 257,3 | 8,2 |
| Через 24 ч | 754,6 | 284,5 | 10,9 |
| Северо-покурская нефть | | | |
| До МО | 17,8 | 108,7 | 1,9 |
| После МО: 0 ч | 23,1 | 120,7 | 2,4 |
| Через 24 ч | 19,2 | 105,1 | 2,0 |



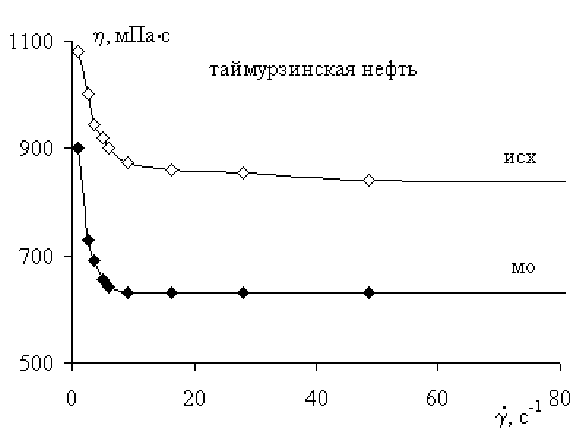
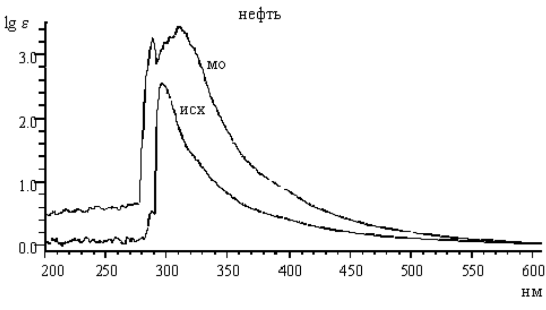




***Рис. 2.*** *Зависимость динамической вязкости нефтей от скорости сдвига: исх – до магнитной обработки; мо – после*

Сравнение УФ спектров поглощения нефтей (концентрация раствора $c$=5,0 мкг·мл$^{-1}$) и асфальтенов ($c$=1,5 мкг·мл$^{-1}$) показало, что МО увеличивает интенсивность поглощения в области 290...400 нм, связанную с $n$–$\pi$*-электронными переходами в гетероатомах (рис. 3).

Наряду с традиционными особое значение играют спектральные методы исследования, позволяющие связать физико-химическую природу процессов структурообразования НДС с особенностями их поведения при различных внешних воздействиях. Известно [1–3], что все наиболее широко используемые спектральные методы определения размеров прозрачных частиц дисперсной системы в светлых нефтепродуктах основаны на рассеива-

нии света различной длины волны. Применение этих методов к темным нефтепродуктам, каковыми являются нефти, затруднено из-за поглощения, а не рассеивания фотонов в оптическом диапазоне длин волн. Использование метода лазерной фотокорреляционной спектроскопии, основанного на определении коэффициента диффузии коллоидных частиц путем измерения спектрального состава (или корреляционной функции) рассеянного света, позволило исследовать поведение нефтяных коллоидных дисперсией при фазовых переходах и определить размеры субмикронных частиц в малопрозрачных средах [9].



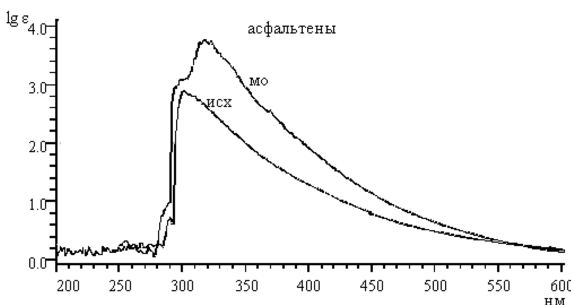




***Рис. 3.*** *Спектры оптического поглощения северо-покурской нефти и выделенных асфальтенов до и после магнитной обработки*

На методе лазерной фотокорреляционной спектроскопии основан принцип действия прибора «Photocor-unicor-sp». Прибор представляет собой устройство для измерения неустановившейся функции корреляции, описывающей сигналы интенсивности светорассеяния в области времени. Принцип действия прибора заключается в следующем. Луч лазера рассеивается частицами или макромолекулами, которые находятся в броуновском движении. Фотоприемник получает рассеянный свет, и на детектор поступает сигнал. Он обрабатывается цифровым коррелятором для получения автокорреляционной функции. Компьютер вычисляет средний радиус частиц и/или их распределение по радиусам с учетом корреляционной функции.

Исследования размеров нефтяных ассоциатов основаны на широко известных свойствах асфальтенов: они являются веществами, нерастворимыми в нормальных алканах [10]. При разбавлении нефти н-алканами происходит постепенный размыв сольватной оболочки ассоциата и формирование новой дисперсной фазы, представленной в основном асфальтеновыми компонентами.

Процесс формирования дисперсной фазы протекает непрерывно в течение 600...1000 с. В начальный и конечный период (до 50 и после 1000 с) радиусы частиц *R* не просчитываются, что может быть связано с малым количеством (концентрация меньше $10^{-3}...10^{-6}$ об. %) и размером образующихся ассоциатов, рис. 4.

Для нефти Таймурзинского месторождения с повышенным содержанием полярных смол в течение 50...1000 с было отмечено существенное изменение степени дисперсности образующихся ассоциатов – при разбавлении нефти в соотношении 1 : 100 средний радиус частиц *R* увеличивается от 100 нм до 450 нм. Для растворов нефть : гексан – 1 : 200 и 1 : 400 *R* уменьшается до 100...270 нм (рис. 4, кривые 1–3). Для нефти Северо-Покурского месторождения с повышенным содержанием неполярных нейтральных смол при разбавлении 1 : 100 и 1 : 200 в течение 600 с не наблюдается изменения среднего радиуса *R* образующихся ассоциатов (230...250 нм). При дальнейшем увеличении степени разбавления (1 : 400) радиусы *R* не просчитываются. Таким образом, процессы ассоциатообразования в нефтяных коллоидно-дисперсных системах имеют различную природу. Существенные отличия поведения нефтей могут быть связаны с разным количественным и качественным составом смол.

Влияние МП на процессы ассоциатообразования нефтей исследовались при разбавлении н-гексаном в соотношении 1 : 100 (рис. 5). Для таймурзинской нефти зафиксировано снижение в 1,5 раза средних радиусов *R* образующихся частиц – порядка 35...300 нм. Напротив, после разбавления обработанной северо-покурской нефти средние радиусы *R* образующихся ассоциатов увеличились до 530 нм. Для обеих нефтей характерна релаксация свойств во времени, так, через 24 ч наблюдалось как частичное восстановление первоначальных размеров ассоциатов, так и восстановление реологических свойств (табл. 2). Для полного восстановления структурно-реологических характеристик нефти после МО требуется более значительный период времени [7, 11, 12].

На основании результатов исследований реологических свойств, спектральных и кинетических характеристик более 40 нефтей различного состава была предложена схема формирования сложных структурных единиц в знакопеременном МП [13]. При магнитном воздействии в НДС протекают рекомбинационные процессы, связанные с диссоциацией и ассоциатообразованием, с участием высокомолекулярных фрагментов слабополярных и полярных смолистых нефтяных компонентов. Высокая активность полярных кислых смол приводит к образованию в МП дополнительных ассоциативных центров меньшего размера и, как следствие, снижению реологических параметров нефти, а частичная поляризация неполярных нейтральных смолистых компонентов ведет к взаимодействию ассоциатов с образованием новых более крупных структур и увеличению вязкости.

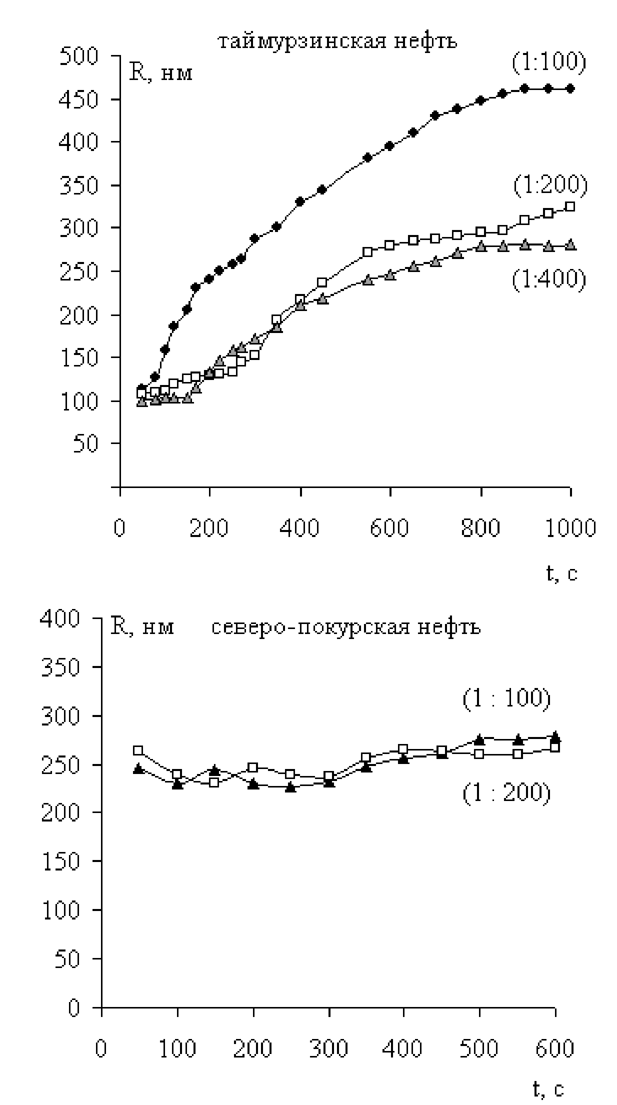
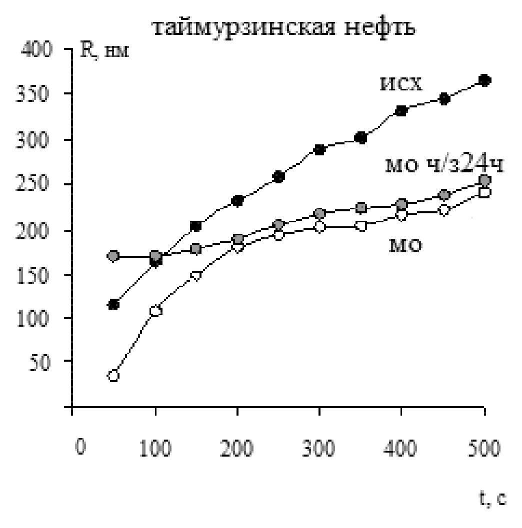



**Рис. 4.** *Изменение во времени t средних радиусов R ассоциатов, образующихся при разбавлении нефтей, при различном соотношении нефть : н-гексан*



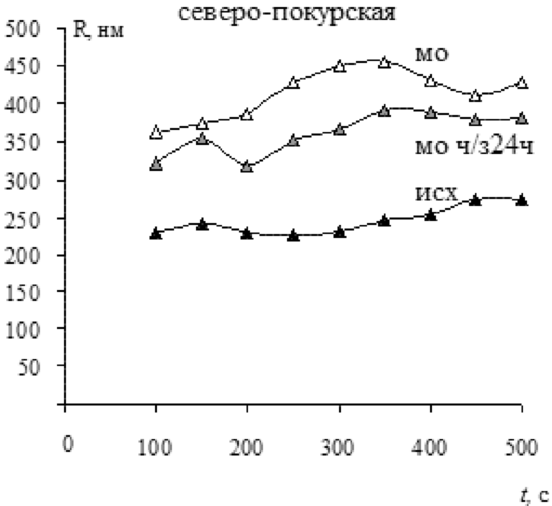




**Рис. 5.** *Изменение во времени средних радиусов ассоциатов, образующихся при разбавлении магнитообработанных нефтей н-гексаном в соотношении 1 : 100*

### Выводы

Проведенные исследования показали, что обработка нефтей с различным содержанием смолистых компонентов знакопеременным магнитным полем существенно влияет на размеры частиц коллоидно-дисперсной фазы нефтяных систем и, следовательно, на их реологические характеристики.

Для нефтей, характеризующейся повышенным содержанием полярных кислых смол, после магнитной обработки наблюдается снижение размеров нефтяных ассоциатов, уменьшение вязкости, статического напряжения сдвига и энергии активации вязкого течения.

Для нефтей с повышенным содержанием неполярных нейтральных смол после магнитной обработки отмечено увеличение размеров ассоциатов и значений реологических параметров.

Через определенный промежуток времени происходит частичное или полное восстановление первоначальных размеров ассоциатов и релаксация реологических свойств магнитообработанных нефтей.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сюняев С.Р., Сюняев Р.З., Сафиева Р.З. Нефтяные дисперсные системы. – М.: Химия, 1990. – 224 с.
2. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов. – Новосибирск: Наука, 1995. – 186 с.
3. Ратов А.Н. Механизмы структурообразования и аномалии реологических свойств высоковязких нефтей и битумов // Российский химический журнал. – 1995. – Т. 39. – № 5. – С. 106–113.
4. Карпов Б.В., Воробьев В.П., Персиянцев М.Н. Предупреждение парафиноотложений при добыче нефти из скважин в

осложненных условиях путем применения магнитных устройств // Нефтяное хозяйство. – 1997. – № 7. – С. 46–47.

5. Пивоварова Н.А., Унгер Ф.Г., Туманян Б.П. Влияние обработки постоянным магнитным полем на парамагнитную активность нефтяных систем // Химия и технология топлив и масел. – 2002. – № 1. – С. 30–32.
6. Лесин В.И., Дюнин А.Г., Хавкин А.Я. Изменение физико-химических свойств водных растворов под влиянием электромагнитного поля // Журнал физической химии. – 1993. – Т. 67. – № 7. – С. 1561–1562.
7. Борсуцкий З.Р., Ильясов С.Е. Исследования механизма магнитной обработки нефтей на основе результатов лабораторных и промысловых испытаний // Нефтепромысловое дело. – 2002. – № 8. – С. 28–37.
8. Пат. 2153126 РФ. МКИ$^5$ C01F 111/22. Устройство для защиты трубопроводов от коррозии / В.М. Кондаков, А.Н. Качуровский, А.Л. Бушковский, В.А. Кольцов, Л.В. Прасс, В.Н. Лялин. Заявлено 28.09.1998; Опубл. 20.07.2000, Бюл. № 20. – 16 с.: 7 ил.
9. Спектроскопия оптического смешения и корреляция фотонов / Под ред. Г. Камминса, Э. Пайка. – М.: Мир, 1978. – 574 с.
10. Посадов И.А., Поконова Ю.В. Структура нефтяных асфальтенов. – Л.: ЛТИ, 1977. – 76 с.
11. Лоскутова Ю.В., Юдина Н.В. Влияние постоянного магнитного поля на реологические свойства высокопарафинистых нефтей // Коллоидный журнал. – 2003. – Т. 65. – № 4. – С. 510–515.
12. Лоскутова Ю.В., Юдина Н.В. Реологическое поведение нефтей в магнитном поле // Инженерно-физический журнал. – 2006. – Т. 79. – № 1. – С. 102–110.
13. Лоскутова Ю.В. Влияние магнитного поля на реологические свойства нефтей: Дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 2003. – 144 с.

УДК 533.6.011